

KONINKRIJK DER



NEDERLANDEN

JC927 U.S. PTO
10/025684
12/26/01

Bureau voor de Industriële Eigendom

2.



This is to declare that in the Netherlands on June 30, 1999 under No. 1012476,
in the name of:

DSM N.V.

in Heerlen, The Netherlands

a patent application was filed for:

"Laserbeschrijfbare polymeersamenstelling",

("Laser-writable polymer composition")

and that the documents attached hereto correspond with the originally filed documents.

Rijswijk, November 19, 2001.

In the name of the president of the Netherlands Industrial Property Office

N.A. Oudhof

UITTREKSEL

De uitvinding betreft een polymeer-
5 samenstelling die een polymeer, antimoontrioxide en
mica van de paarlemoer-familie bevat en geschikt is
voor het verkrijgen van een donkere markering op een
lichte achtergrond met behulp van laserlicht. De
markeringen hebben, ongeacht de keuze van het polymeer,
10 een goed contrast bij gebruik van gangbare lasers en
zelfs ook bij diode-gepompte lasers. De uitvinding
heeft tevens betrekking op vormdelen vervaardigd uit de
polymeersamenstelling en werkwijzen voor het met een
laser markeren van dergelijke vormdelen.

LASERBESCHRIJFBARE POLYMEERSAMENSTELLING

5

De uitvinding heeft betrekking op een polymeersamenstelling die antimoontrioxide bevat en die geschikt is voor het verkrijgen van een donkere markering op een lichte achtergrond met behulp van laserlicht. De uitvinding heeft tevens betrekking op vormdelen vervaardigd uit de polymeersamenstelling en werkwijzen voor het met een laser markeren van dergelijke vormdelen.

Een dergelijke polymeersamenstelling is bekend uit het Duitse octrooischrift DE-A-4143258. In het Duitse octrooischrift wordt een polymeersamenstelling beschreven die polyacetaal en een anorganisch foto-actief witpigment bevat. Een anorganisch foto-actief witpigment wordt in het Duitse octrooischrift gedefinieerd als een stof die van een lichte naar een donkere kleur verandert onder invloed van UV-licht. Als foto-actieve witpigmenten worden in het Duitse octrooischrift titaandioxide, antimoontrioxide en zinkoxide genoemd. Markeringen op vormdelen die uit de bekende polymeersamenstelling zijn vervaardigd worden volgens het Duitse octrooischrift DE-A-4143258 gemaakt met behulp van een Excimer-laser met een golflengte tussen de 200-550 nm.

Nadeel van de bekende polymeersamenstelling is dat deze slechts voor polyacetaal krasvaste en voldoende contrastrijke markeringen oplevert. Een verder nadeel is, dat de donker gekleurde markeringen slechts kunnen worden verkregen met behulp van een Excimer-laser met een golflengte tussen de 200-550 nm, terwijl de meest gebruikte laser voor het

- 2 -

aanbrengen van markeringen een Nd:YAG-laser is (met een golflengte van 1064 nm). Nd:YAG-lasers hebben de voorkeur boven Excimer lasers, omdat ze stabiel zijn en een schrijvende kop hebben.

5 De uitvinding heeft als doel om een polymeersamenstelling te verschaffen die genoemde nadelen niet bezit.

Dit doel wordt bereikt doordat de polymeersamenstelling volgens de uitvinding tevens mica
10 van de paarlemoer-familie bevat.

Door de combinatie van antimoontrioxide en mica van de paarlemoer-familie kunnen vormdelen die, ten minste op de plaats waar een markering wordt aangebracht, bestaan uit de polymeersamenstelling
15 volgens de uitvinding met behulp van laserlicht worden voorzien van een donkere markering met een goed contrast ten opzichte van de achtergrond van de markering. Een groot voordeel daarbij is dat de golflengte van het voor het markeren gebruikte
20 laserlicht vrij kan worden gekozen, en niet beperkt is tot laserlicht afkomstig van een Excimer-laser met een golflengte tussen 200 en 550 nm. Bovendien is de keuze van het polymeer in de polymeersamenstelling niet beperkt tot polyacetaal om contrastrijke krasvaste
25 markeringen te verkrijgen. Uit experimenten is gebleken dat bij laserbeschrijven van een polymeersamenstelling volgens de uitvinding op basis van andere polymeren ook een goed contrast verkregen wordt.

Een verder groot voordeel van de
30 polymeersamenstelling volgens de uitvinding is dat het mogelijk is om een diode-gepompte laser in plaats van een lampgepompte laser te gebruiken om markeringen met een redelijk tot goed contrast te verkrijgen. In het algemeen is het noodzakelijk om een lampgepompte laser
35 te gebruiken voor processen waarbij veel warmte nodig

- 3 -

is, zoals in het onderhavige geval voor het verkrijgen van een donkere markering op een lichte ondergrond. Een diode gepompte laser is onder meer door de kleine pulslengte en bundeldiameter niet geschikt daarvoor.

- 5 Het is dan ook zeer verrassend dat bij de polymeersamenstelling volgens de uitvinding met een diode-gepompte laser wel markeringen met een redelijk tot goed contrast kunnen worden verkregen. Samenstellingen die alleen mica van de paarlemoer-
10 familie bevatten of alleen antimoontrioxide bevatten kunnen met een diode-gepompte laser niet van een markering met een redelijk tot goed contrast worden voorzien. Gezien de toenemende populariteit van diode-gepompte lasers, is het een belangrijk voordeel van de
15 polymeersamenstelling volgens de uitvinding dat vormdelen die, ten minste op de plaats waar de markering wordt aangebracht, bestaan uit deze polymeersamenstelling met dergelijke lasers gemarkeerd kan worden.
- 20 Mica van de paarlemoer-familie bestaat uit plaatvormige deeltjes met een hoge brekingsindex van mica (een silicaat) bedekt met metaaloxide. Een definitie van mica van de paarlemoer-familie is bijvoorbeeld gegeven in de "Encyclopedia of Chemical
25 Technology Kirk-Othmer, derde editie (1982) Vol.17, blz 833.

- Bij voorkeur bevat de polymeersamenstelling ten minste 0,5 gew.% antimoontrioxide en ten minste 0,1 gew.% mica van de paarlemoer-familie. Hier en
30 hierna wordt met gew.% bedoeld het gewichtspercentage betrokken op het totaalgewicht van de polymeersamenstelling. Het voordeel van deze polymeersamenstelling is dat deze na laserbestraling voor praktische doeleinden acceptabel contrastrijke
35 markeringen heeft.

- 4 -

De hoeveelheid antimoontrioxide die de
polymeersamenstelling volgens de uitvinding bevat is
bij voorkeur ten minste 0,5 gew.% met meer voorkeur ten
minste 1 gew. % en met nog meer voorkeur ten minste 2
5 gew.% en met de meeste voorkeur ten minste 3 gew.%. Het
voordeel daarvan is dat het contrast in toenemende mate
verbeterd. Bij voorkeur is de hoeveelheid
antimoontrioxide echter lager dan 10 gew.%, bij
voorkeur lager dan 8 gew.%, omdat de mechanische
10 eigenschappen en de elektrische eigenschappen van de
polymeersamenstelling dan beter zijn terwijl het
contrast bij lasermarkeren niet wezenlijk minder is.

Bij voorkeur bevat de polymeersamenstelling
derhalve tussen de 0,5 en 10 en met meer voorkeur
15 tussen 1 en 8 en met de meeste voorkeur tussen 2 en 5
gew.% antimoontrioxide. Bij voorkeur bevat de
polymeersamenstelling, in het bijzonder bij
antimoontrioxidegehaltenes boven 2 of 3 gew.%, ook een
CTI verbeteraar zoals bijvoorbeeld Bariumsulfaat, voor
20 de vermindering van de elektrische geleidbaarheid.
Gebleken is dat dergelijke samenstellingen door hun
unieke combinatie van eigenschappen bijzonder geschikt
zijn voor toepassing in elektrische apparatuur.

De hoeveelheid mica van de paarlemoer-
25 familie die de polymeersamenstelling volgens de
uitvinding bij voorkeur bevat is ten minste 0,1 gew.%,
met meer voorkeur ten minste 0,3 gew. % en met nog meer
voorkeur ten minste 0,4 gew.% en met de meeste voorkeur
ten minste 0,6 gew.%. Het voordeel daarvan is dat het
30 contrast in toenemende mate verbeterd. Bij voorkeur is
de hoeveelheid mica van de paarlemoer-familie echter
lager dan 5 gew.%, bij voorkeur lager dan 3 gew.% en
met nog meer voorkeur lager dan 2 gew.%, omdat de
mechanische en elektrische eigenschappen van de
35 polymeersamenstelling dan beter zijn terwijl het

- 5 -

contrast bij lasermarkeren niet wezenlijk minder is.
Bij voorkeur bevat de polymeersamenstelling derhalve
tussen de 0,1 en 5 en met meer voorkeur tussen 0,3 en 3
en met de meeste voorkeur tussen 0,5 en 2 gew.% mica
5 van de paarlemoer-familie.

De gewichtsverhouding van de mica van de
paarlemoer-familie en de antimoontrioxide in de
polymeersamenstelling volgens de uitvinding kan binnen
ruime grenzen gekozen worden maar ligt in het licht van
10 het verbeteren van het contrast van de markering, bij
voorkeur tussen 1: 0,5 en 1:20, met meer voorkeur
tussen 1: 1 en 1:10 en met nog meer voorkeur tussen 1:2
en 1:5.

Het polymeer in de polymeersamenstelling
15 kan elk polymeer of mengsel van polymeren zijn. Zowel
thermoplasten, thermoharders als elastomeren zijn
bijvoorbeeld geschikt. Bij voorkeur bevat de
polymeersamenstelling volgens de uitvinding polyamide
of polyester, bijvoorbeeld polybutyleentereftalaat.
20 Deze polymeren zijn zeer geschikt voor lasermarkeren en
worden veel gebruikt in toepassingen waar
lasermarkeerbaarheid gewenst is zoals in elektronische
componenten.

De polymeersamenstelling volgens de
25 uitvinding kan ook een of meer van de gebruikelijke
toeslagstoffen bevatten, zoals bijvoorbeeld vulstoffen,
weekmakers, vlamdovers, kleurstoffen, en glijmiddelen.

In een voorkeursuitvoeringsvorm bevat de
polymeersamenstelling volgens de uitvinding een
30 halogeenvrije vlamdover. Het voordeel van deze
polymeersamenstelling is de bijzondere combinatie van
een goede laserbeschrijfbaarheid en vlamdovendheid
zonder gebruikmaking van milieu-onvriendelijke
halogeenhoudende verbindingen. Bij voorkeur is de
35 halogeenvrije vlamdover melaminecyanuraat.

- 6 -

De polymeersamenstelling volgens de uitvinding kan op iedere gebruikelijke wijze gemaakt worden, bijvoorbeeld door de mica van de paarlemoer-familie en de antimoontrioxide apart toe te voegen en met het polymeer te mengen tijdens het extruderen van het polymeer. Een andere werkwijze omvat het maken van een zogenaamde "master-batch" samenstelling waarin de mica van de paarlemoer-familie en de antimoontrioxide in de gewenste verhoudingen, al of niet in een polymere matrix, gemengd zijn waarna de master-batch wordt toegevoegd en gemengd met het polymeer van de polymeersamenstelling.

De uitvinding heeft ook betrekking op vormdelen geheel of ten dele vervaardigd uit de polymeersamenstelling volgens de uitvinding. Alle bekende technieken voor de vervaardiging van vormdelen uit de polymeersamenstelling kunnen worden gebruikt om de vormdelen te maken.

De uitvinding heeft ook betrekking op een werkwijze voor het aanbrengen van een donkere markering op een lichte achtergrond, door een vormdeel dat ten minste op de plaats waar de markering wordt aangebracht bestaat uit een polymeersamenstelling volgens de uitvinding, te bestralen met behulp van laserlicht in het patroon van de markering. Bij voorkeur wordt daarbij een Nd:YAG-laser gebruikt. Het voordeel van deze laser is dat hij stabiel is en uitgevoerd is met een schrijvende kop. In een uitvoeringsvorm van de werkwijze met bijzondere voorkeur wordt een diode-gepompte laser gebruikt. Het voordeel hiervan is dat deze laser veel goedkoper en meer beschikbaar is en, ondanks een lager vermogen, bij de polymeersamenstelling volgens de uitvinding toch voldoende contrastrijke markeringen geeft.

- 7 -

Voorbeelden I-V en Vergelijkende Experimenten A-D

Een aantal polymeersamenstellingen werd vervaardigd met behulp van een extruder (type ZSK 30, schroeflengte 34 D, van Werner & Pfleiderer uit Duitsland). De extruder was voorzien van drie doseerunits, die allen op de keel van de extruder waren geplaatst. Via de eerste doseerunit werden gedoseerd Nylon 6 (Akulon K122 van DSM uit Nederland), 27 gew.% van een masterbatch bevattende 40 gew.% melaminecyanuraat (een halogeenvrije vlamdover van DSM uit Nederland) en 60 gew.% Nylon 6 (Akulon K122 van DSM), 1 gew.% TiO_2 (type RF-K-D van Bayer uit Duitsland), en, in verschillende hoeveelheden, antimoontrioxide (Sb_2O_3 , AO/PA-80/20: bevattende 80% Sb_2O_3 en 20% polyamide, van de firma Campine B.V. uit België) gemengd en gepaneerd met mica van de paarlemoer-familie (Iriodine LS820, van Merck uit België) of een gewone mica die niet tot de paarlemoer-familie behoort (Mica SFG20 van de firma Aspanger uit Oostenrijk). De gewichtpercentages van de laatst genoemde componenten staan vermeld in Tabel 1.

20 gew.% glas (CS173X-10C, 4 mm) werd via de tweede unit gedoseerd. De overige ingrediënten werden via een z.g. masterfluff gedoseerd. De masterfluff bevatte een pigmentsamenstelling zodanig samengesteld dat de kleur van de uit de polymeersamenstelling vervaardigde plaatjes kon worden gedefinieerd als RAL7035 (een licht grijze kleur). Naast de pigmenten bevatte de fluff 0,1 gew.% Irganox 1098 (van CIBA uit Zwitserland) en 0,2 gew.% calciumstearaat en 15 gew.% Nylon 6-poeder. De gewichtpercentages zijn betrokken op het totaalgewicht van de polymeersamenstelling.

De temperatuur in de extruderzones was als volgt ingesteld: zone 1: 200°C, zone 2: 230°C en zone 3 tot en met 9: 260°C. Op de achtste zone vond ontgassing

- 8 -

plaats. Tijdens het componderen werd zowel op de doseerunits als op de keel van de extruder stikstof geplaats. Het toerental bedroeg 200 rotaties per minuut.

- 5 De hoeveelheden mica LS820 of Mica SFG20 en antimoontrioxide (Sb_2O_3 AO/PA-80/20) die werden gebruikt voor de verschillende samenstellingen staan in Tabel 1.

10 Tabel 1

Samenstelling	I	II	III	IV	V	A	B	C*	D
Mica LS 820	1	1	1	0,8	0,6	-	-	0,8	-
Sb_2O_3 AO/PA-80/20	3,5	2,5	1,5	3,5	3,5	3,5	1,5	-	-
Mica SFG20	-	-	-	-	-	1	1	-	-

* Samenstelling C bevatte geen halogeenvrije vlamdover (Mecy)

15

- De verschillende samenstellingen werden tot plaatjes geperst en voorzien van een markering. Er werd een lampgepompte Nd:YAG laser gebruikt van de Firma Haas uit Duitsland ($\lambda = 1064$ nm, 15 W, monomode). Het vermogen bedroeg 90% van het maximale vermogen bij een pulsfrequentie van 3000 Hz. De bundeldiameter van de laserbundel was ca. 85 μm (in focus). De markeringen hadden een resolutie van 300 dpi, zowel in de X- als y-richting.

- 25 Op de verschillende plaatjes ontstonden markeringen die varieerden in kleur van zeer licht grijs (nauwelijks zichtbaar) tot donkergrijsbruin (goed

- 9 -

zichtbaar). Het contrast van de donkere markeringen ten opzichte van de lichtere achtergrond werd gekwantificeerd met behulp van een Minolta CM-3700d kleurenspectrometer (Specular Component Included) met
5 de volgende karakteristieken: Reflectie: d/8 (diffuse verlichting/8° viewing angle); golflengtegebied: 360-740 nm); pulsed xenon arc lamp.

Er werd gemeten over een golflengtegebied van 400-700 nm. De reflectiewaarden werden gebaseerd op
10 D_{65} . De contrastwaarden werden verkregen door de gemeten reflectiewaarde voor de achtergrond te delen door de gemeten reflectiewaarde voor de markeringskleur. Er werd gemeten aan markeringen met een afmeting van 3x3 cm. De resultaten van de contrastberekeningen staan
15 vermeld in Tabel 2.

Tabel 2

Samenstelling	Contrastwaarde
I	2,14
II	2,11
III	2,03
IV	2,24
V	2,27
A	1,42
B	1,12
C	1,55
D	1,07

20 Uit Tabel 2 blijkt duidelijk dat polymeersamenstellingen die zowel mica van de paarlemoer-familie als antimoontrioxide bevatten, na verwerking tot een vormdeel en markering met behulp van een laser, resulteren in markeringen met een goed

- 10 -

contrast. Het contrast van markeringen op vormdelen vervaardigd uit andere samenstellingen is beduidend minder.

- 11 -

CONCLUSIES

1. Polymeersamenstelling bevattende een polymeer en
5 antimoontrioxide, met het kenmerk, dat deze
tevens mica van de paarlemoer-familie bevat.
2. Polymeersamenstelling volgens conclusie 1, met
het kenmerk, dat deze ten minste 0,5 gew.%
antimoontrioxide en ten minste 0,1 gew.% mica van
10 de paarlemoer-familie bevat (gew.% betrokken op
het totaalgewicht van de polymeersamenstelling).
3. Polymeersamenstelling volgens conclusies 1 of 2,
met het kenmerk, dat deze tussen de 0,5 en 5
gew.% antimoontrioxide bevat.
- 15 4. Polymeersamenstelling volgens een der conclusies
1 - 3, met het kenmerk, dat deze tussen de 0,1
en 3 gew.% mica van de paarlemoer-familie bevat.
5. Polymeersamenstelling volgens een der conclusies
1 - 4, met het kenmerk, dat de gewichtsverhouding
20 van de mica van de paarlemoer-familie en de
antimoontrioxide ligt tussen 1: 0,5 en 1:20.
6. Polymeersamenstelling volgens een der conclusies
1-5, met het kenmerk, dat deze een halogeen vrije
vlamdoer bevat.
- 25 7. Polymeersamenstelling volgens conclusies 6, met
het kenmerk, dat de halogeen vrije vlamdoer
melaminecyanuraat is.
8. Vormdeel, geheel of ten dele vervaardigd uit de
polymeersamenstelling volgens een der conclusies
30 1-7.
9. Werkwijze voor het aanbrengen van een donkere
markering op een lichte achtergrond waarbij een
vormdeel, dat ten minste op de plaats waar de
markering wordt aangebracht, bestaat uit een
35 polymeersamenstelling volgens een der conclusies

- 12 -

1-7, wordt bestraald met laserlicht in het patroon van de markering.

10. Werkwijze volgens conclusie 9, met het kenmerk,
dat het vormdeel wordt bestraald met laserlicht
5 van een diode-gepompte laser.
11. Werkwijze volgens conclusie 9 of 10, met het
kenmerk, dat het vormdeel wordt bestraald met
laserlicht van een Nd:YAG-laser